

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-283016
(43)Date of publication of application : 27.10.1995

(51)Int.CI. H01F 1/053
B22F 3/087
H01F 41/02

(21)Application number : 06-090482 (71)Applicant : TDK CORP
(22)Date of filing : 05.04.1994 (72)Inventor : YAJIMA KOICHI
TAKEBUCHI KATASHI

(54) MAGNET AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an R-T-B based anisotropic magnet having high coercive force, remanent magnetic flux density and dimensional accuracy along with an R-T-B based anisotropic magnet excellent significantly in corrosion resistance.

CONSTITUTION: A molding alloy comprising R (rare earth element), T (Fe, or at least one kind of Co, Ni or Cu and Fe) and B and containing a phase composed substantially of R2T14 is fused into an alloy rich in R and a molten alloy is poured into a molted item of molding alloy powder thus producing a magnet. Corrosion resistance is enhanced significantly by a magnet containing a granular main phase composed substantially of R2T14B phase and a subphase surrounding the main phase wherein the subphase contains an R3Co phase and/or an RCu phase with the ratio of the subphase being set in the range of 20-40vol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3405806

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SR 310416

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-283016

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶ H 01 F 1/053 B 22 F 3/087 H 01 F 41/02	識別記号 G	序内整理番号 F I	技術表示箇所 H 01 F 1/ 04 B 22 F 3/ 02 審査請求 未請求 請求項の数21 FD (全 11 頁)
---	-----------	---------------	--

(21) 出願番号 特願平6-90482
(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(71) 出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(72) 発明者 矢島 弘一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
(72) 発明者 竹渕 碩
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 保磁力および残留磁束密度が高く、しかも寸法精度の良好なR-T-B系異方性磁石を提供する。また、耐食性が著しく優れたR-T-B系異方性磁石を提供する。

【構成】 R(希土類元素)、T(Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFe)およびBを含有し、実質的にR₂T₁₄Bからなる相を含む成形体用合金と、Rリッチな溶浸用合金とを用い、溶融した溶浸用合金を、成形体用合金の粉末の成形体に溶浸させて磁石を得る。また、実質的にR₂T₁₄B相からなる粒状の主相と、R₂T₁₄BよりもRリッチであり、前記主相を包囲する副相とを含み、副相中にR₃Co相および/またはRCu相を含み、磁石中の副相の割合が20~40体積%である磁石とすることにより、耐食性を著しく向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFeである)およびBを含有し、実質的にR₂T₁₄Bからなる相を含む成形体用合金と、Rを含み、R₂T₁₄BよりもRリッチな溶浸用合金とを用い、溶融した溶浸用合金を、成形体用合金の粉末の成形体に溶浸させて磁石を得ることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項2】 溶浸用合金の融点が1000°C以下である請求項1の磁石の製造方法。

【請求項3】 溶浸用合金の融点が、前記成形体の熱収縮開始温度よりも低い請求項1または2の磁石の製造方法。

【請求項4】 前記成形体と溶浸用合金とを接触させた状態で昇温して溶浸用合金を溶融する請求項1～3のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項5】 前記成形体の密度が4.0 g/cm³以上である請求項1～4のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項6】 相対密度が95%以上である磁石を製造する請求項1～5のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項7】 成形体用合金が、

Rを26～38重量%、
Bを0.9～3重量%含み、残部が実質的にTである請求項1～6のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項8】 Nd+Prが成形体用合金のRの50重量%以上を占める請求項1～7のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項9】 Fe+CoがTの50重量%以上を占める請求項1～8のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項10】 成形体用合金の粉末の平均粒子径が0.1～50 μmである請求項1～9のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項11】 溶浸用合金がRを40～99重量%含む請求項1～10のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項12】 溶浸用合金の残部が実質的にM (Mは、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Sn、GaおよびAgの少なくとも1種である)である請求項11の磁石の製造方法。

【請求項13】 Mの一部に替えて、B、SiおよびCを含み、これらの合計含有量が溶浸用合金の3重量%以下である請求項12の磁石の製造方法。

【請求項14】 前記成形体が磁界中で成形されたものである請求項1～13のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項15】 溶浸後の成形体に、溶浸用合金の融点よりも高い温度で熱処理を施す請求項1～14のいずれかの磁石の製造方法。

【請求項16】 前記熱処理の際の保持温度が800°C以上である請求項15の磁石の製造方法。

【請求項17】 実質的にR₂T₁₄B相 (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Tは、Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFeである) からなる粒状の主相と、R₂T₁₄BよりもRリッチであり、前記主相を包囲する副相とを含み、副相中にR₃Co相および/またはRCu相を含み、磁石中の副相の割合が20～40体積%であることを特徴とする磁石。

【請求項18】 R₃Co相のCoの少なくとも一部およびRCu相のCuの少なくとも一部がFeで置換されている請求項17の磁石。

【請求項19】 R₃Co相のCoの少なくとも一部がCuで置換されており、RCu相のCuの少なくとも一部がCoで置換されている請求項17または18の磁石。

【請求項20】 副相が、R₃(Co_{1-w-x}Fe_wCu_x)相 (0.01 ≤ w ≤ 0.3, 0.01 ≤ x ≤ 0.3) およびR(Cu_{1-y-z}Co_yFe_z)相 (0.01 ≤ y ≤ 0.3, 0.01 ≤ z ≤ 0.3) を含み、磁石中におけるこれらの相の含有率がそれぞれ1～30体積%であり、磁石中におけるこれらの相の合計含有率が20～40体積%である請求項17の磁石。

【請求項21】 Rを30～60重量%、
Bを0.3～6重量%含む請求項17～20の磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、寸法精度の良好な希土類磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積3.2 MGOeのものが量産されている。また、近年Nd₂Fe₁₄B磁石等のR-T-B系磁石 (TはFe、またはFeおよびCo) が開発され、特開昭59-46008号公報には焼結磁石が開示されている。R-T-B系磁石は、Sm-Co系磁石に比べ原料が安価である。R-T-B系焼結磁石の製造には、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセス (溶解→母合金鋳造→インゴット粗粉碎→微粉碎→成形→焼結→磁石) を適用することができる。

【0003】 R-T-B系磁石では、焼結磁石の他に、磁石粉末を樹脂バインダや金属バインダで結合したポンディッド磁石も実用化されている。ポンディッド磁石は、成形の際の寸法がほぼ維持されるため、寸法精度が高く、製造後に形状加工を必要としない。しかし、工業化されているR-T-B系のポンディッド磁石は、特公平1-54457号公報に示されるように、単ロール法等を用いて急速凝固した多結晶粒子を用いるので、等方性磁石 (最大エネルギー積5～10 MGOe程度) となる。異方性ポンディッド磁石用の磁石粉末としては、特公平4-20242号公報に示されるように、急速凝固した

50

粉末をホットプレスにより一軸性圧縮して高密度化した後、高温で一軸性塑性加工（ダイアップセット）を施して異方性化し、得られた異方性圧粉体を粉碎したものが提案されている。しかし、この異方性化プロセスは手間がかかり、生産コストが大幅に上昇してしまう。また、ホットプレスおよびダイアップセットの際に高温減磁が生じてしまう。なお、ボンディッド磁石に異方性焼結磁石の粉碎粉を用いることも考えられるが、焼結体を粉碎すると保磁力や角形比が極端に劣化するため、磁石としての特性が得られない。この他、鋳造・熱間圧延プロセスで製造した磁石体の粉碎粉も異方性ボンディッド磁石の原料として提案されているが、焼結体を粉碎した場合と同様に、粉碎による保磁力の劣化が大きいため、実用材料とはなっていない。

【0004】このように、ボンディッド磁石では高保磁力を維持したままで異方性化することが極めて困難である。しかも、磁石全体に占める磁石粉末の割合に制限があるため、高い残留磁束密度を得ることが困難である。

【0005】これに対し、R-T-B系焼結磁石では、実質的に単結晶粒子からなる粉末を磁界中で成形するため、容易に異方性磁石が得られ、しかもバインダを用いないため、高特性が得られる。しかし、焼結法では、成形体が焼結反応時に著しく収縮し、その収縮が不均一であるため、成形体の寸法精度の維持が難しい。この収縮は、成形体中の粒子の配向度や密度のばらつきなどにより異なる。異方性焼結磁石では、磁化容易軸方向とそれに直交する方向とで収縮率が異なる。例えば、成形体の密度が4.3g/cm³のとき、焼結後の密度は7.55g/cm³に達し、収縮率は磁化容易軸方向で22%程度、それに垂直な方向で15%程度となり、全体として30～40%程度も収縮してしまう。

【0006】一般的に、磁石粉末を成形する際の圧力を高くすれば成形体の密度が高くなり、それに伴なって焼結時の収縮率は低くなるが、一般的に要求される寸法精度を満足するほど収縮率および変形量は減少しない。この傾向は特にラジアル異方性リング状磁石や極異方性リング状磁石で顕著であり、従来のこれらの異方性リング状磁石では、成形圧力に関係なく、内周面、外周面および上下面の研削が必要となるので、生産性の低下および研削による磁石材料の損失などが生じ、コストアップを招いている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保磁力および残留磁束密度が高く、しかも寸法精度の良好なR-T-B系異方性磁石を提供することであり、他の目的は、耐食性が極めて良好なR-T-B系異方性磁石を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(21)の本発明により達成される。

(1) R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFeである)およびBを含有し、実質的にR₂T₁₄Bからなる相を含む成形体用合金と、Rを含み、R₂T₁₄BよりもRリッチな溶浸用合金とを用い、溶融した溶浸用合金を、成形体用合金の粉末の成形体に溶浸させて磁石を得ることを特徴とする磁石の製造方法。

(2) 溶浸用合金の融点が1000°C以下である上記(1)の磁石の製造方法。

(3) 溶浸用合金の融点が、前記成形体の熱収縮開始温度よりも低い上記(1)または(2)の磁石の製造方法。

(4) 前記成形体と溶浸用合金とを接触させた状態で昇温して溶浸用合金を溶融する上記(1)～(3)のいずれかの磁石の製造方法。

(5) 前記成形体の密度が4.0g/cm³以上である上記(1)～(4)のいずれかの磁石の製造方法。

(6) 相対密度が95%以上である磁石を製造する上記(1)～(5)のいずれかの磁石の製造方法。

(7) 成形体用合金が、Rを26～38重量%、Bを0.9～3重量%含み、残部が実質的にTである上記(1)～(6)のいずれかの磁石の製造方法。

(8) Nd+Prが成形体用合金のRの50重量%以上を占める上記(1)～(7)のいずれかの磁石の製造方法。

(9) Fe+CoがTの50重量%以上を占める上記(1)～(8)のいずれかの磁石の製造方法。

(10) 成形体用合金の粉末の平均粒子径が0.1～50μmである上記(1)～(9)のいずれかの磁石の製造方法。

(11) 溶浸用合金がRを40～99重量%含む上記(1)～(10)のいずれかの磁石の製造方法。

(12) 溶浸用合金の残部が実質的にM (Mは、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Sn、GaおよびAgの少なくとも1種である)である上記(11)の磁石の製造方法。

(13) Mの一部に替えて、B、SiおよびCの少なくとも1種を含み、これらの合計含有量が溶浸用合金の3重量%以下である上記(12)の磁石の製造方法。

(14) 前記成形体が磁界中で成形されたものである上記(1)～(13)のいずれかの磁石の製造方法。

(15) 溶浸後の成形体に、溶浸用合金の融点よりも高い温度で熱処理を施す上記(1)～(14)のいずれかの磁石の製造方法。

(16) 前記熱処理の際の保持温度が800°C以上である上記(15)の磁石の製造方法。

(17) 実質的にR₂T₁₄B相 (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Tは、Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFeであ

る) からなる粒状の主相と、 $R_2T_{14}B$ よりもRリッチであり、前記主相を包囲する副相とを含み、副相中に R_3Co 相および/または RCu 相を含み、磁石中の副相の割合が20~40体積%であることを特徴とする磁石。

(18) R_3 C_0 相の C_0 の少なくとも一部および R_3 C_0 相の C_0 の少なくとも一部が F_0 で置換されている上記 (17) の磁石。

(19) R_3Co 相の Co の少なくとも一部が Cu で置換されており、 RCu 相の Cu の少なくとも一部が Co で置換されている上記(17)または(18)の磁石。

(20) 副相が、 $R_3 (Co_{1-w-x} Fe_w Cu_x)$ 相 ($0.01 \leq w \leq 0.3, 0.01 \leq x \leq 0.3$) および $R (Cu_{1-y-z} Co_y Fe_z)$ 相 ($0.01 \leq y \leq 0.3, 0.01 \leq z \leq 0.3$) を含み、磁石中におけるこれらの相の含有率がそれぞれ $1 \sim 30$ 体積% であり、磁石中におけるこれらの相の合計含有率が $20 \sim 40$ 体積% である上記 (17) の磁石。

(21) Rを30~60重量%、Bを0.3~6重量%含む上記(17)~(20)の磁石。

[0009]

【作用および効果】 $Nd_2Fe_{14}B$ 系焼結磁石の保磁力が結晶粒界の Nd リッチ相の存在に依存していることは、様々な論文などにおいて詳しく報告されている。したがって、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相から構成される結晶粒を Nd リッチ相が均一に被覆するように焼結すること、すなわち、焼結磁石中において Nd リッチ相を均一に分散させることが重要となる。

【0010】本発明では、実質的にR₂T₁₄Bからなる相を有する粉末の成形体に、Rリッチな溶浸用合金を溶浸させる。この場合の溶浸とは、溶融した合金を成形体に染み込ませることである。液相の溶浸用合金は、成形体用合金の粉末に対して極めて濡れ性が良好であるため、短時間で成形体中の粒子間の空隙に充填される。このため、保磁力発生に重要なRリッチ相が磁石中において偏在せず、高保磁力が得られる。しかも、溶浸により製造された磁石の密度はほぼ完全に焼結された磁石の密度と同等となる。換言すれば、磁石外部へ通じる開空孔のほとんどない磁石が得られる。このため、焼結磁石と同様に、Niめっきや樹脂塗装などにより、十分な防錆効果が得られる。

【0011】溶浸の前後で成形体の寸法はほとんど変化しないため、溶浸後に寸法調整のための研削加工を行なう必要がない。また、磁界中成形された成形体を用いた場合でも、異方性付与に起因する収縮率差がほとんど生じないので、磁石のクラックや割れを防ぐことができる。

【0012】本発明により製造される磁石は、Rリッチな粒界相(副相)の比率が比較的高いので、従来のR-T-B系高密度焼結磁石よりは磁気特性が低くなるが、

S m-C o 系のポンディッド磁石 ($(BH)_{max} = \text{約 } 1.5 \text{ MG}$ 0e) よりは高くなる。しかも、R-T-B 系磁石は、S m-C o 系磁石に比べ原料が安価である。したがって、本発明により製造される磁石は、従来、寸法精度の高さが要求される用途に用いられている S m-C o 系ポンディッド磁石の代替品として好適である。

【0013】本発明の磁石は、 $R_2\text{-}T_{14}\text{-}B$ 相からなる粒状の主相と、 $R_2\text{-}T_{14}\text{-}B$ よりもRリッチであり、前記主相を包围する副相とを含む。この副相中には、 $R_3\text{-}C\text{-}O$ 相および/または RCu 相が含まれる。これらの相は磁石の耐食性を向上させる。本発明の磁石は副相の占める割合が高く、しかも、副相の大部分をこれらの相が占める構成とできるため、耐食性が極めて良好となる。このような磁石は、上述した本発明の製造方法において溶浸用合金の組成を適宜選択することにより、容易に製造することができる。

【0014】ところで、特開平3-80508号公報には、RF_xB系磁石を粉末冶金法により製造する方法において、磁石粉をプレス成形した後、400～900℃の温度範囲でポーラスな焼結体とし、それを溶融合金Nd_{1-x}Fe_{1-x}（x=0.65～0.85）に一定時間浸漬する方法が開示されている。この方法は、磁界配向による熱収縮の異方性に起因する焼結後の変形を抑えることを目的とするものである。しかし、同公報記載の方法のように成形体に400～900℃で熱処理を施すと磁気特性が劣化してしまい、本発明による磁石と同等の磁気特性は得られない。しかも、同公報の実施例のように800℃以上で熱処理を施した場合、焼結が進んでしまい、本発明のように収縮率を小さくすることができない。

30 なる。

【0015】また、低融点の金属（Al、In、Bi、Sn、Zn、Pb等の単体またはこれらを含む合金）をバインダに用いたメタルボンディッド磁石では、磁石として使用可能な保磁力を有している粒子を低融点金属で結合しているだけである。Nd₂Fe₁₄B系铸造合金の粉碎粉は1 kOe程度以下の保磁力しか示さないため、従来のメタルボンディッド磁石と同様な方法では磁石化できない。

【0016】
40 【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳
に説明する。

【0017】本発明では、成形体用合金と溶浸用合金とを用い、溶融した溶浸用合金を成形体用合金の粉末の成形体に溶浸することにより磁石を製造する。

【0018】<成形体用合金>成形体用合金は、R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Feであるか、Co、NiおよびCuの少なくとも1種ならびにFeである) およびBを含有し、実質的に R_2T_4B からなる相を含む。成形体用合金の具体的組成は、目的とする磁石特性に応じ、溶浸用合金の組

成などを考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは、Rを26~38重量%、Bを0.9~3重量%含み、残部が実質的にTであるものとし、より好ましくは、Rを27~33重量%、Bを1.0~1.5重量%含み、残部が実質的にTであるものとする。

【0019】Rは、Y、ランタニドおよびアクチニドであるが、高残留磁束密度を得るために好ましくはNdおよび/またはPrを用いる。これらの他に、Tb、Dy、La、Ce、Gd、Er、Ho、Eu、Pm、Tm、Yb、Y等の1種以上を用いてもよい。Nd+Prは、成形体用合金のRの50重量%以上、特に80重量%以上を占めることが好ましい。希土類元素の原料としては、ミッショメタル等の混合物を用いることもできる。成形体用合金中のR含有量が少なすぎると鉄に富む相が析出して高保磁力が得られなくなり、R含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。

【0020】R₂T₁₄B系焼結磁石では、Rリッチ相が液相となって流動することにより焼結反応が進行するので、原料粉末を一般にR₂T₁₄BよりもRリッチとする。本発明では、成形体用合金粉末の成形体にRリッチな溶浸用合金を溶浸させることにより、成形体中の粒子周囲に保磁力発生のためのRリッチ相を形成するので、成形体用合金の組成をR₂T₁₄BよりもRリッチとする必要はない。逆に、成形体用合金のR比率が高すぎると、成形体の熱収縮開始温度が低くなってしまい、溶浸の際にやや収縮が大きくなってしまう。

【0021】成形体用合金中のB含有量が少なすぎると高保磁力が得られなくなり、B含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。

【0022】成形体用合金では、Fe+CoがTの50重量%以上、特に90重量%以上を占めることが好ましい。T中のFe+Coの比率が小さすぎると、磁石化したときに飽和磁化が小さくなり、高残留磁束密度が得られなくなる。

【0023】また、成形体用合金では、Fe/(Fe+Co)が70重量%以上であることが好ましい。Feが少ないと磁石化したときに高残留磁束密度が得られなくなる。

【0024】上記各元素の他、保磁力改善や耐食性改善などのために、Al、C、Si、Cr、Mn、Mg、Nb、Sn、W、V、Zr、Ti、Moなどの元素を添加してもよいが、添加量が6重量%を超えると残留磁束密度の低下が問題となる。

【0025】磁石中には、これらの元素の他、酸素等の不可避的不純物や微量添加物などが含まれていてよい。

【0026】本発明では、成形体用合金粉末を磁界中で配向しながら成形するので、粉末化したときに単結晶粒子となるような結晶粒径であることが好ましいが、多結晶粒子であっても粒子内で結晶粒が配向していればよい

ので、平均結晶粒径は、例えば3~600μm程度の広い範囲から選択することができる。

【0027】成形体用合金の粉末の平均粒子径は、好ましくは0.1~50μm、より好ましくは1~10μmである。平均粒子径が小さすぎると成形体の密度が上がりにくくなつて高残留磁束密度が得られにくく、また、粉末中の酸素量が多くなるため、溶浸用合金の使用量とのバランスによっては高保磁力が得られにくくなる。一方、平均粒子径が大きすぎると、多結晶粒子の比率が増えて、高残留磁束密度が得られにくくなる。

【0028】成形体用合金の粉末の製造方法は特に限定されず、鋳造合金を水素吸蔵粉碎などにより粉末化する方法や、還元拡散法等のいずれを用いてもよく、焼結磁石を粉碎して粉末化したもの、あるいは焼結磁石の研削屑を用いてもよい。磁界配向により異方性化された焼結磁石を粉碎あるいは研削すれば、配向された小径の結晶粒からなる多結晶粒子を得ることができるので、高残留磁束密度かつ高保磁力の磁石が得られる。また、研削屑は酸素含有量が多いため、成形体としたときの熱収縮開始温度が高くなる。このため、融点の高い溶浸用合金を用いた場合でも収縮率を小さくできることになり、材料選択の自由度が大きくなる。

【0029】<溶浸用合金>溶浸用合金は、Rを含み、R₂T₁₄BよりもRリッチな合金である。

【0030】溶浸する際には、成形体の温度も溶浸用合金と同程度となっていることが好ましいため、成形体も昇温される。したがって、溶浸用合金の融点は、その融点まで昇温したときに、成形体の収縮率が所望の範囲に収まるものであればよい。具体的には実験的に決定すればよいが、上記した成形体用合金を用いる場合には、好ましくは1000°C以下、より好ましくは700°C以下とする。

【0031】そして、成形体の収縮率を著しく小さくしたい場合には、成形体の熱収縮開始温度よりも融点が低い溶浸用合金を用いる。なお、成形体用合金の粉末の成形体の熱収縮開始温度とは、液相出現により物理的に成形体が収縮を開始する温度であり、熱機械分析機(Thermomechanical Analyzer)などにより測定する。上記した成形体用合金の粉末の成形体では、熱収縮開始温度は、組成や昇温速度などによって異なるが、通常、650~1050°C程度であり、例えば5~10°C/minで等速昇温した場合では、R量を29重量%以下とすれば、熱収縮開始温度を800°C以上にすることができる。

【0032】溶浸用合金の融点は、好ましくは300°C以上、より好ましくは400°C以上とする。融点が低すぎると、成形時に潤滑剤やバインダとして用いるワックス等の有機物の分解温度との関係から、磁石中の残留炭素量が増加し、保磁力が低くなってしまう。また、成形体用合金粉末のもつ吸着水が抜けきらないうちに溶浸が

始まることになり、この点からも保磁力低下を招く。

【0033】なお、 $R_2T_{14}B$ ($R=Nd$ 、 $T=Fe$ のとき、26.7重量%Nd-72.3重量%Fe-1.0重量%B) にほぼ等しい組成の成形体用合金を用いた場合、熱収縮開始温度が実質的に認められなかつたり、測定が困難な場合がある。

【0034】溶浸用合金の組成は、必要とされる融点が得られるように決定すればよく、特に限定されないが、Rに加え、M (Mは、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Sn、Ga およびAgの少なくとも1種である) を含むことが好ましい。Rとしては、Nd、Pr、Dy およびCe の少なくとも1種、特にNd、Pr およびDy の少なくとも1種が好ましい。Mとしては、Fe、Co、Cu およびAl の少なくとも1種、特にFe、Co およびCu の少なくとも1種がより好ましい。

【0035】溶浸用合金のR含有量は、好ましくは40～99重量%、より好ましくは60～90重量%である。Rが少なすぎると融点を低くすることが難しくなる。Rが多いと、磁石の保磁力向上効果も不十分となる。Rが多いすぎると、あるいはR単体であっても、やはり融点が高くなってしまう。なお、残部は実質的に上記Mであることが好ましい。ただし、Mの一部に替えて、B、Si、Cやその他の元素の少なくとも1種を添加してもよい。ただし、これらの元素の合計含有率は、溶浸用合金の3重量%以下とすることが好ましい。また、これらの他、酸素等の不可避的不純物や微量添加元素が含まれていてもよい。

【0036】溶浸用合金はバルク状であってもよく、粉末状であってもよいが、溶浸用合金はR含有量が多く酸化されやすいため、好ましくはバルク状のものまたは粗粉を用いる。

【0037】溶浸用合金の製造方法は特に限定されず、鋳造法や液体急冷法等のいずれを用いてもよい。

【0038】<成形>成形体用合金の粉末は、通常、焼結磁石製造の際の磁石粉末成形と同様にして圧縮成形するが、本発明では射出成形や、押し出し成形などを行なつてもよい。異方性磁石を製造するためには、磁界中で成形して成形体用合金の粉末を配向する。

【0039】成形体の密度は特に限定されないが、通常、成形体密度が高いほど残留磁束密度は高くなるので、成形体密度は、好ましくは 4.0 g/cm^3 以上、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以上とする。

【0040】成形体密度の高低によらず、溶浸後には、通常、相対密度が95%以上となる。この場合の相対密度とは、成形体中の空孔すべてに溶浸用合金が充填されたと仮定したときの磁石密度に対する実際に製造された磁石の密度の比率である。

【0041】圧縮成形の際の成形圧力は特に限定されず、所望の密度の成形体が得られるように適宜決定すればよい。

【0042】なお、射出成形や押し出し成形を行なう場合には、保形性を高めるために成形体用粉末にバインダを添加することが好ましい。バインダとしては、圧粉磁石や圧粉コア等に通常用いられているもののいずれであつてもよく、例えば、ワックスなどを好ましく用いることができる。

【0043】成形時の磁界強度は、通常、10 kOe以上、好ましくは15 kOe以上とする。成形時に印加する磁界は、直流磁界であってもパルス磁界であつてもよく、これらを併用してもよい。本発明は、圧力印加方向と磁界印加方向とがほぼ直交するいわゆる横磁場成形法にも、圧力印加方向と磁界印加方向とがほぼ一致するいわゆる縦磁場成形法にも適用することができる。

【0044】成形は、粉末の酸化を避けるために、通常、50°C以下で行なう。

【0045】<溶浸>溶浸は、溶浸用合金をその融点以上まで加熱することにより行なう。

【0046】溶浸用合金の加熱手段は特に限定されず、電気炉や高周波加熱炉等のいずれを用いてもよいが、成形体も同時に加熱できる手段、例えば、電気炉を用いることが好ましい。成形体を溶浸用合金と同等の温度まで加熱することにより、成形体へ均一な溶浸ができる。

【0047】具体的な溶浸方法は特に限定されない。例えば、溶浸用合金の融液に成形体を浸漬する方法や、融液を成形体に注ぐ方法、融液に成形体の一部を浸して成形体内に吸い取る方法などのいずれを用いてもよい。ただし、好ましくは、成形体と溶浸用合金とを接触させた状態で、溶浸用合金を溶融する方法を用いる。具体的には、成形体上に溶浸用合金を載置し、これを溶融することが好ましい。溶浸用合金の融液に成形体を浸漬する方法を用いてもよいが、この場合には、融液から引き上げた後に、成形体の表面全面で溶浸用合金が凝固するため、それを研削して除去する工程を設ける必要がある。これに対し、溶浸用合金を必要量だけ成形体上に載置して溶融すれば、溶浸後の成形体表面にはほとんど溶浸用合金が残存しないか、あるいは成形体上面にわずかに残存するだけなので、工程を簡略化することができる。しかも、この方法では、溶融時に溶浸用合金は成形体以外と接触していないため、不純物の混入を防ぐことができる。

【0048】成形体上に溶浸用合金を載置する方法を用いる場合、少なくとも成形体中の空隙を埋めるために必要な量の溶浸用合金を用いればよいが、実用的にはやや過剰の量を用いる。なお、成形体の空隙率は、成形体用合金の組成と成形体密度とから算出することができる。

【0049】溶浸用合金を成形体上に載置する形態は特に限定されず、例えば、粗粉やインゴットの碎片を所定量秤量して載置してもよいが、好ましくは、溶浸用合金の粗粉を成形し、これを載置する。溶浸用合金を成形体とすることにより、使用量の管理が正確かつ容易となる。

る。この場合、溶浸用合金の成形体は、成形体用合金の粉末の成形体の上面とほぼ同形状でほぼ同寸法の下面をもつようにすることが好ましい。例えば、リング状磁石を作製する場合には、溶浸用合金の成形体もリング状とする。これにより、成形体への溶浸をより均一に行なうことができる。なお、2色成形と同様にして、成形体用合金の粉末と溶浸用合金の粗粉とを、一体的に成形してもよい。

【0050】液相の溶浸用合金は成形体用合金粉末に対する濡れ性が極めて良好であるため、溶融後、速やかに成形体に染み込む。したがって、溶浸するだけであれば融点以上まで加熱した後に温度保持を行なう必要はないが、保磁力および残留磁束密度を高めるためには、溶浸後、さらに昇温を続けて、溶浸用合金の融点より高い温度に保持する熱処理を行なうことが好ましい。この熱処理における保持温度は、溶浸用合金の融点によっても異なるが、好ましくは800℃以上、より好ましくは900℃以上である。ただし、磁石の主相となるR₂T₁₄B相の結晶粒成長を抑制するために、保持温度は1100℃以下とすることが好ましい。この熱処理において、温度保持を行なう時間は、好ましくは0.5~8時間である。この時間が短すぎると熱処理による効果が不十分となり、長すぎるとR₂T₁₄B相の結晶粒成長が著しくなる。このような熱処理を行なっても、溶浸後の成形体はほとんど収縮しない。

【0051】なお、上記熱処理は、溶浸後にいったん降温してから行なってもよい。

【0052】溶浸後、または上記熱処理後、時効処理を施してもよい。時効処理は、上記熱処理よりは保持温度が低い熱処理であり、時効処理により保磁力を向上させることができる。時効処理の際の保持温度は、好ましくは400~800℃、より好ましくは500~700℃である。また、温度保持時間は、好ましくは0.5~4時間である。時効処理は、上記熱処理後、冷却した後に施すが、上記熱処理の降温過程において徐冷することにより、時効処理と同等の効果を得ることができる。

【0053】なお、溶浸およびその後の熱処理は、溶浸用合金および成形体の酸化を防ぐために、真空中またはArガス等の不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましい。

【0054】<磁石>このようにして製造された磁石は、実質的にR₂T₁₄Bから構成される主相と、この主相を包囲する副相とを有する。副相は、R₂T₁₄BよりもR比率の高いRリッチ相である。磁石中の副相の割合は、成形体密度によって異なるが、通常、20~40体積%である。Coおよび/またはCuを含有する溶浸用合金を用いた場合、副相中にはR₃Co相および/またはRCu相が含まれ、溶浸用合金の組成によっては副相は実質的にこれらの相だけから構成される。

【0055】溶浸用合金にFeが含まれていた場合に

は、R₃Co相のCoの少なくとも一部およびRCu相のCuの少なくとも一部がFeで置換されており、また、溶浸用合金にFeが含まれていなかった場合でも、主相からの拡散により、通常、このようなFeによる置換がみられる。

【0056】また、溶浸用合金がCoおよびCuを含有するものであったときには、R₃Co相およびRCu相が含まれ、R₃Co相のCoの少なくとも一部がCuで置換されており、RCu相のCuの少なくとも一部がCoで置換されている。

【0057】R₃Co相およびRCu相は磁石の耐食性を向上させる効果を示し、RCu相の効果がより高い。そして、R₃Co相としてR₃(Co_{1-w-x}Fe_wCu_x)相(0.01≤w≤0.3、0.01≤x≤0.3)を含み、かつRCu相としてR(Cu_{1-y-z}Co_yFe_z)相(0.01≤y≤0.3、0.01≤z≤0.3)を含むときには、耐食性向上効果は著しく高くなる。磁石中におけるこれらの相の含有率は、それぞれ1~30体積%であることが好ましい。そして、磁石中におけるこれらの相の合計含有率は、20~40体積%であることが好ましい。すなわち、副相は、実質的にこれらの相だけから構成されることが好ましい。なお、このような場合でも、副相にはR酸化物相等の他の相が含まれるが、これら他の相の磁石中の比率は、5体積%程度以下である。磁石断面に現れるR₃Co相やRCu相の径は、通常、50μm以下である。

【0058】磁石の組成は、成形体用合金の組成、溶浸用合金の組成、これらの合金の比率などによって決定されるが、好ましくは、Rを30~60重量%、Bを0.3~6重量%含むものとし、より好ましくは、Rを35~45重量%、Bを0.6~1.3重量%含むものとする。なお、残部は、成形体用合金に由来するTおよび溶浸用合金に由来するMなどである。

【0059】<その他>磁石には、耐食性を向上させるために、必要に応じて樹脂の電着塗装や、無電解めっきおよび/または電解めつき等により防食被覆を設けてよい。

【0060】本発明は、寸法精度が要求される薄肉の異方性リング状磁石や異方性板状磁石の製造に特に好適である。

【0061】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0062】<実施例1>まず、成形体用合金のインゴットを、Arガス雰囲気中で高周波溶解して鋳造した。インゴットの組成は、重量百分率で(30Nd-3Dy)-1.2B-残部Feとした。この合金インゴットの平均結晶粒径は、120μmであった。このインゴットを、窒素ガス雰囲気中で

50機械的粉碎した後、ジェットミルにより窒素ガス気流粉

碎し、平均粒子径4.5 μm の成形体用合金粉末とした。

【0063】この成形体用合金粉末を、15 kOeの磁界中で、磁界方向に直交する方向に6 t/cm² の圧力を印加して圧縮成形し、10mm×10mm×10mmの立方体形状の成形体を得た。この成形体の密度は、5.20 g/cm³ であった。この成形体の熱収縮開始温度は、650～700°Cの範囲にあった。

【0064】次に、Arガス雰囲気中でアーク溶解により溶浸用合金を製造した。溶浸用合金の組成は、重量百分率で

85Nd-15Fe

とした。溶浸用合金の融点は、650°Cであった。

【0065】次いで、成形体用合金粉末の成形体上に、数ミリ角に碎いた溶浸用合金を載置した。なお、溶浸用合金の使用量は、計算によって求めた成形体中の空隙量の3重量%増しとした。これらを電気炉により真空中で950°Cまで昇温し、2時間保持した。溶浸用合金は、その融点付近で溶融して成形体に染み込んだ。冷却後、*

*再び昇温して620°Cに1時間保持することにより時効処理を行ない、磁石サンプルNo. 1を得た。

【0066】成形体に対する磁石サンプルNo. 1の収縮率は、成形時の磁界方向で2.5%、磁界方向に直交する方向で1.4%であった。磁石の密度は7.40 g/cm³（理論密度の98%以上）であり、焼結磁石と同等であった。サンプルNo. 1の磁気特性は、残留磁束密度(Br)が9.1 kG、保磁力(Hcj)が12.5 kOe、最大エネルギー積(BH)maxが19.7 MGOeであった。

【0067】<実施例2>溶浸用合金の組成を表1に示すものとした以外は実施例1と同様にして磁石サンプルを製造した。表1に示す溶浸用合金はすべてが950°Cまでに溶融するものであり、サンプルNo. 2-8、2-10、2-12、2-13を除き、溶浸用合金の融点は700°C以下であった。これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

サンプル No.	溶浸用合金組成 (重量%)	収縮率(%)		磁石 密度 (g/cm ³)	磁気特性		
		磁界に 平行	磁界に 直交		Br (kG)	Hcj (kOe)	(BH)max (MGOe)
2-1	90Nd-10Fe	2.8	1.7	7.38	8.9	13.0	18.9
2-2	60Nd-30Cu-10Fe	2.0	1.3	7.42	8.8	8.3	18.3
2-3	(65Nd-20Pr)-15Fe	2.3	1.7	7.40	9.0	14.1	19.4
2-4	(65Nd-15Pr-10Dy)-20Fe	2.5	1.8	7.44	8.8	15.3	18.5
2-5	80Nd-15Fe-5Co	1.8	0.9	7.45	9.1	11.4	19.7
2-6	(30Nd-10Pr-30Ce-15La)-15Fe	2.7	1.9	7.39	8.4	16.1	17.0
2-7	85Nd-14Fe-1Al	2.5	1.4	7.36	8.6	13.6	17.6
2-8	(60Nd-25Pr)-13Fe-2B	3.6	2.0	7.40	9.0	11.4	19.3
2-9	80Nd-20Co	1.2	0.1	7.50	9.2	12.9	20.2
2-10	80Nd-15Fe-5Sn	6.5	3.5	7.43	9.1	11.8	19.7
2-11	(56Nd-15Dy)-12Co-17Cu	2.2	0.9	7.56	8.5	12.0	17.3
2-12	79Nd-20Fe-1C	6.8	2.7	7.43	9.8	9.8	22.6
2-13	78Nd-20Fe-2Si	7.2	3.8	7.42	10.0	11.5	23.6
2-14	76Nd-12Ni-12Cu	0.6	0.2	7.50	8.4	10.0	16.7
2-15	85Nd-10Co-5Ni	1.3	0.3	7.46	8.9	11.1	18.8
2-16	81Nd-12Co-7Al	0.1	0.2	7.25	8.3	11.9	16.5
2-17	85Nd-15Ag	1.5	1.2	7.50	9.1	10.3	19.6
2-18	71Nd-12Co-17Cu	1.2	0.4	7.50	9.0	12.3	19.3
2-19	80Nd-15Co-5Ga	0.8	0.3	7.49	9.1	12.4	19.7

【0069】<実施例3>成形体用合金の組成を表2に示すものとした以外は実施例1と同様にして磁石サンプルを製造した。表2に示す合金粉末の成形体の熱収縮開始温度は、すべて650°C以上であった。これらのサン

プルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

サンプル No.	成形体用合金組成 (重量%)	吸磁率(%)		磁石 密度 (g/cm ³)	磁気特性		
		磁界に 平行	磁界に 直交		Br (kG)	HCJ (kOe)	(BH)max. (MGOe)
3-1	27Nd-72Fe-1B	2.5	1.4	7.42	9.7	6.1	22.0
3-2	(21Nd-6Pr)-62Fe-10Co-1B	2.6	1.4	7.55	9.5	7.8	21.3
3-3	(31Nd-1.5Tb)-66.3Fe-1.2B	2.3	1.2	7.43	9.2	10.2	20.1
3-4	(29.5Nd-2Dy)-67Fe-0.5Al-1B	2.4	1.4	7.45	9.3	10.6	20.6
3-5	30Nd-68.5Fe-1Be-0.5C	2.6	1.6	7.41	9.2	8.8	20.0
3-6	33Pr-61Fe-5Ni-1B	2.5	1.4	7.40	8.9	11.4	18.9
3-7	(26Nd-7Pr-3Dy)-62.5Fe-1.5B	2.7	1.5	7.41	8.5	13.2	17.4
3-8	40Nd-50Fe-8Co-2B	2.8	1.8	7.48	7.9	11.7	14.9
3-9	(42Nd-2.5Dy)-54.2Fe-1.3B	2.6	1.5	7.44	7.5	13.9	13.5

【0071】<実施例4>成形圧力を表3に示す値とした以外は実施例1と同様にして磁石サンプルを製造した。各サンプルについて、実施例1と同様な測定を行な＊

った。結果を表3に示す。

【0072】

【表3】

サンプル No.	成形体 成形圧力 (t/cm ²)	密度 (g/cm ³)	吸磁率(%)		磁石 密度 (g/cm ³)	磁気特性		
			磁界に 平行	磁界に 直交		Br (kG)	HCJ (kOe)	(BH)max. (MGOe)
4-1	0.5	4.15	2.9	1.8	7.38	7.2	11.6	12.4
4-2	1.0	4.40	2.8	1.6	7.40	7.7	11.4	14.1
4-3	2.0	4.70	2.4	1.4	7.40	8.2	12.3	16.0
4-4	4.0	4.95	2.5	1.4	7.41	8.6	11.9	17.8
4-5	6.0	5.20	2.5	1.5	7.40	9.1	12.5	19.7
4-6	8.0	5.40	2.8	1.6	7.41	9.4	11.8	21.1
4-7	10.0	5.65	2.4	1.5	7.41	9.7	12.4	22.5

【0073】なお、上記各実施例において、サンプルの組成はすべてRを30～60重量%、Bを0.3～6重量%含むものであり、各サンプルの相対密度は、すべて98%以上であった。

【0074】<副相の構成>表4に示す磁石サンプルについて、副相の構成を調べた。表4のサンプルNo.5-1、5-2、5-3は、表4に示す溶浸用合金を用いた以外はサンプルNo.1と同様にして作製した。

【0075】表4の各サンプルは、成形体用合金の粉末に由来する主相と、溶浸用合金に由来する副相とを有していた。副相に含まれるR₃C₀相、RCu相、R相およびこれら以外の相の体積比率を、表4に示す。これらの体積比率は、いずれもサンプル全体に対する体積比率である。また、表4には、サンプル中に占める副相全体の体積比率も示した。これらの体積比率は、サンプル断面の走査型電子顕微鏡写真（組成像）を用いて測定した

各相の面積から算出した。サンプルNo.2-18の断面写真を図1に示す。図1において、黒色の領域が主相であり、灰色の領域がRCu相であり、白色の領域がR₃C₀相およびR酸化物相である。サンプルNo.2-1

1、2-18、5-1の断面に現われたR₃C₀相およびRCu相は、径が20μm以下であった。各相の同定には、SEM-EDXおよびEPMAを用いた。

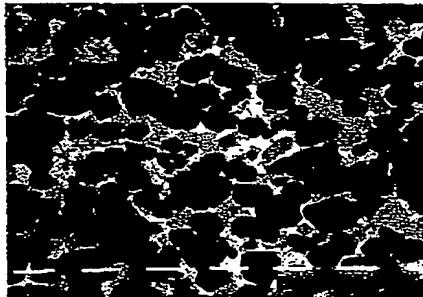
【0076】表4に示す各サンプルについて、耐食性を調べるためにプレッシャークッカー試験（120°C・1400%RH）を行ない、100時間経過後に、サンプルの単位表面積あたりの重量変化量を求めた。結果を表4に示す。表4において重量変化量の符号がマイナスになっているのは、サンプル表面付近の粒界腐食により主相の脱落が生じたためである。

【0077】

【表4】

【図1】

複 写



10 μm

【手続補正書】

【提出日】平成6年8月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真



10 μm

THIS PAGE BLANK (USPTO)